

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-196156

(43)Date of publication of application : 15.07.1994

(51)Int.Cl.

H01M 4/06

H01M 6/08

(21)Application number : 04-342748

(71)Applicant : FUJI ELELCTROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 22.12.1992

(72)Inventor : MATSUI KAZUO  
KIYOMIYA TERUO  
YASUMURA TAKAAKI  
NAKAGAWA YOSHITERU

## (54) NEGATIVE ELECTRODE ZINC CAN FOR BATTERY

## (57)Abstract:

PURPOSE: To achieve the same or better characteristic of as or than that a conventional product to which lead is added, by forming a zinc base alloy in which a specific weight of indium and the like is added to pure zinc, into a bottomed cylinder.

CONSTITUTION: 0.05-0.5wt.% of indium(In) is added to pure zinc, while either one or both of aluminium(Al) and gallium(Ga) is or are added by 0.001-0.05wt.% as a total, and a zinc base alloy, to which no noxious matters such as mercury, cadmium or lead is added, is used as a material. The zinc base alloy is formed into a bottomed cylinder, and the average crystalline particle diameter is adjusted to be no more than 30 $\mu$ m. Instead of adding noxious matters such as lead to zinc, metals of higher safety such as indium, aluminium, gallium, antimony, and tellurium are added, and the same or better characteristic as or than that of a conventional negative zinc can to which lead is added, can be achieved.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.10.1994

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2612138

[Date of registration] 27.02.1997

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-196156

(43)公開日 平成6年(1994)7月15日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

H 0 1 M 4/06  
6/08

識別記号

T  
A

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-342748

(22)出願日 平成4年(1992)12月22日

(71)出願人 000237721

富士電気化学株式会社  
東京都港区新橋5丁目36番11号

(72)発明者 松井 一雄

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気  
化学株式会社内

(72)発明者 清宮 照夫

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気  
化学株式会社内

(72)発明者 安村 隆明

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気  
化学株式会社内

(74)代理人 弁理士 一色 健輔 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電池の負極亜鉛缶

(57)【要約】

【目的】 鉛を添加した従来品と同等あるいはそれ以上の特性を備えた負極亜鉛缶を、鉛などの有害物質を添加せずに実現する。

【構成】 純亜鉛に0.05~0.5重量%のインジウムを添加するとともにアルミニウムとガリウム的一方または両方を合計で0.001~0.05重量%添加し、水銀やカドミウムおよび鉛といった有害物質を添加していない亜鉛基合金を原料とし、これを有底円筒形に成形するとともに、かつその平均結晶粒径が30μm以下になるように調整した。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 純亜鉛に0.05～0.5重量%のインジウムを添加するとともにアルミニウムとガリウム的一方または両方を合計で0.001～0.05重量%添加し、水銀やカドミウムおよび鉛といった有害物質を添加していない亜鉛基合金を有底円筒形に成形した亜鉛缶であって、その平均結晶粒径が30μm以下に調整されていることを特徴とする電池の負極亜鉛缶。

【請求項2】 純亜鉛に0.05～0.5重量%のインジウムを添加するとともにアンチモンとテルルの一方または両方を合計で0.001～0.05重量%添加し、水銀やカドミウムおよび鉛といった有害物質を添加していない亜鉛基合金を有底円筒形に成形した亜鉛缶であって、その平均結晶粒径が30μm以下に調整されていることを特徴とする電池の負極亜鉛缶。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、微量金属を添加した亜鉛基合金からなり有底円筒形に成形された電池用負極亜鉛缶に関し、特に、水銀やカドミウムおよび鉛といった有害物質を添加せずに高性能な負極亜鉛缶を実現する技術に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 [負極亜鉛缶の製造方法について] よく知られているように、マンガン電池に使用されている負極亜鉛缶はつぎのような一連の工程で製造されている。  
①亜鉛地金に後述する適宜な微量金属を添加して溶解する。  
②溶解した亜鉛基合金を連続铸造し、連続した帯状体を得る。  
③連続铸造された帯状体を連続熱間圧延して、所定厚みの板状体を得る。  
④圧延された板状体から所定寸法の円形ペレットを打ち抜く。  
⑤ペレットを金型内にセットしてパンチで衝撃的に加圧し、有底円筒形に成形する（衝撃後方押し出し法）。  
⑥有底円筒形に成形された亜鉛缶の開口部分を切断して、円筒の高さ寸法を揃える。

【0003】 例えば単一形マンガン電池の負極亜鉛缶の場合、圧延工程③では板状体の厚みを約5.2mmとし、打ち抜き工程④で直径30mmの円形ペレットを打ち抜き、成缶工程⑤で外径31.4mmで肉厚0.5mmの有底円筒形に成形し、高さ切断工程⑥で円筒の高さを53.5mmにする。

【0004】 [負極亜鉛缶およびその材料に要求される諸特性について] 衝撃後方押し出し法による成缶工程⑤において、材料の塑性加工性（展延性）が十分でないと、缶に亀裂やヒビあるいはバリ等が生じ、電池の負極亜鉛缶としては通用しない。このような不良を生じないで歩留り良く円筒缶に成形できることが基本的な必須の要件

である（これを成缶加工性と称する）。

【0005】 完成した負極亜鉛缶はつぎに電池の組み立てラインに進み、正極やセパレータおよび電解液などをこの缶内に収納し、さらに正極端子板と封口ガスケットを缶の開口部にはめ込んで缶を密封する。ここで亜鉛缶の缶としての機械的強度が低過ぎると、電池組み立て中および後に缶が変形してしまい、さまざまな不都合を生じる。そのため、成缶後の亜鉛缶にはある程度以上の機械的強度が必要である。この成缶後の強度は前記の成缶加工性（展延性）と相反する関係にある。

【0006】 完成した電池では負極亜鉛缶は内部の電解液と常時接しているが、電池の保存中の自己放電を防止するために、亜鉛缶は電解液に対して十分な耐食性を備えていなければならない。

【0007】 以上のように、電池の負極亜鉛缶には、成缶加工性と成缶後の機械的強度と電解液に対する耐食性といった特性が要求される。これらの特性には、亜鉛基合金の組成だけでなく、前記製造プロセスにおける溶解工程①の溶解温度、铸造工程②の鑄型の温度、圧延工程③の温度と圧延率、ペレット打ち抜き工程④の温度、成缶工程⑤の温度と加工率（これらをプロセスファクターと呼ぶ）などの多くの要因が係わっている。

【0008】 [亜鉛基合金の微量金属について] 前記の加工性、機械的強度、耐食性などの諸特性を向上させるために、旧来のマンガン電池では0.15重量%程度の鉛と0.05重量%程度のカドミウムを添加した亜鉛基合金で負極亜鉛缶を構成し、また亜鉛缶表面をアマルガム化していた。ところが周知のように、電池の構成材料から有害物質をできるだけ排除するという技術思想の下で、まず無水銀化が達成され、つぎにカドミウムの非使用が達成された。つまり、古くから使われてきた特性向上効果の大きな添加金属を排除し、しかも電池の性能を低下させない、という技術改良が重ねられてきた（例えば特開昭61-273861号、特公平4-30712号、特開平4-198441号など）。

【0009】 しかし最近のマンガン電池においても、負極亜鉛缶には0.4重量%程度の鉛が依然として含まれているのが実情であり、この鉛の添加を廃止することがつぎの技術課題となっている。

## 【0010】

【発明が解決しようとする課題】 [純亜鉛で形成した亜鉛缶の試作評価について] 0.4重量%の鉛を含み良好な特性を示す従来の負極亜鉛缶に対し、純亜鉛の缶を試作して比較評価した。

【0011】 亜鉛純度が99.9986重量%の地金を原料とし、他の金属をまったく添加せずに前述した製造プロセスで亜鉛缶を製作する。その際にプロセスファクター（溶解工程①の溶解温度、铸造工程②の鑄型の温度、圧延工程③の温度と圧延率、ペレット打ち抜き工程④の温度、成缶工程⑤の温度と加工率）をさまざまに変

化させて試作を繰り返す。そして、欠陥のない缶を歩留り良く成形できるという基本の要件（成缶加工性）を満たす範囲で、プロセスファクターを変えた試作品を作り、それぞれの試作品について成缶後の機械的強度および電解液に対する耐食性を以下の条件で調べ、従来品と比較した。

【0012】(a) 比較試験は単一形マンガン電池用の負極亜鉛缶について行った。成形した缶の外側中央部から20mm角の試料片を切り出し、試料片のビッカース硬度を各5点測定し、10個のサンプルについての平均値を求めた。これを機械的強度の評価とした。

【0013】(b) また耐食性の評価としては、同様に切り出した10mm角の試料片を電解液に一定期間浸した後の腐食減量を測定し、10個のサンプルについての平均値を求めた。なお電解液は $ZnCl_2$  (26.4重量%)と $NH_4Cl$  (2.2重量%)を含む $pH=4.7$ の水溶液である。また放置期間は10日で、雰囲気温度は45℃である。

【0014】その結果、鉛を添加している従来品の硬度を100 (HV45) とすると、純亜鉛の試作品の硬度は最大値で89 (HV40) であった。また従来品の腐食減量を100 ( $0.82 mg/cm^2$ ) とすると、純亜鉛の試作品の腐食減量は最小値で730 ( $6 mg/cm^2$ ) であった。硬度については極端に劣っているとは言えないが、腐食減量は大幅に劣っている。鉛を添加することが大きな効果を奏しているわけである。

【0015】〔成缶後の結晶粒径について〕鉛を添加している従来品と純亜鉛の試作品とを比較した前記の結果をさらに分析する意味で、本発明者は成缶後の亜鉛の結晶粒径に着目し、次のようにして従来品および試作品について結晶粒径を調べて比較した。

【0016】(c) 前記の硬度の測定 (a) および腐食減量の測定 (b) と同様に、単一形マンガン電池用負極亜鉛から20mm角の試料片を切り出し、微細構造（グレインサイズ=GS）を写真撮影して、一定線長当たりの結晶粒数をかぞえて平均粒径を算出し、10個のサンプルについて平均値を求めた。

【0017】その結果つぎのようなことが明らかになった。

(ア) 前記プロセスファクターによって微細構造が変化し、特に、圧延温度および成缶加工温度によって結晶粒径を調整することができる。

(イ) 結晶粒径が小さくなると、硬度は多少上昇する傾向がある。

(ウ) 結晶粒径が小さくなると、腐食減量は大きく減少する。

(エ) 良好な特性を示す鉛添加の従来品は、結晶粒径が35μm程度であった。

(オ) 鉛添加の従来品についても、前記プロセスファクターを変えることによって結晶粒径が増大すると、その

場合は硬度が低下するし、腐食減量が増大する。

(カ) 純亜鉛の試作品は、プロセスファクターを成缶加工性を満たす範囲でさまざまに変えても、その結晶粒径を50μmより小さくすることができなかった。

【0018】つまり、鉛添加の亜鉛合金を原料として従来は結晶粒径が35μm程度の亜鉛缶（強度および耐食性が良好である）を前記の製造プロセスで製造していたが、純亜鉛を原料としたのでは結晶粒径が最小でも50μm程度の亜鉛缶（強度および耐食性が劣る）しか作れないのである。このことから、鉛に代わる適切な微量金属を添加した亜鉛合金を用いて、成缶後の結晶粒径を30μm以下にすることができれば、従来品より強度および耐食性に優れた負極亜鉛缶を実現することが可能である、と本発明者は推定したのである。

【0019】〔再結晶と微細構造について〕金属に塑性変形を加えたのち、ある温度で焼きなましをすると、一般に結晶核の生成、その成長の過程を経て変形前の結晶とは異なった配列の新結晶を生じる。この現象を再結晶という。塑性変形を高温で行うと、加工と同時に焼きなましされることになり、加工と再結晶が同時に進行する。主に加工の度合い（加工率の大小）、焼きなましの温度・時間によって、再結晶後の微細構造（粒径）が決まる。

【0020】この発明の対象である亜鉛缶の製造プロセスにおいても、前記の再結晶が加工と同時に進行しているものと考えられ、加工による変形の繰り返しを経て、成缶後の微細構造が形成される。前記のような試験により、圧延温度が高いと成缶後の粒径が大きくなる傾向や、圧延率が高いと成缶後の粒径が小さくなる傾向、成缶加工温度が高いと粒径が大きくなる傾向を確認することができた。なお、成缶加工温度が低過ぎると成缶不良（亀裂やバリ）が発生しやすくなり、同様に圧延温度が高過ぎたり低過ぎる場合も成缶不良が多くなる。

【0021】さらに具体的には、缶の微細構造は、成缶時の加工率が同じであれば成缶前の微細構造と成缶時の加工温度によってほぼ定まる。また成缶前の微細構造は、主に連続熱間圧延前の微細構造と熱間圧延率と圧延温度に依存して変化する。このように、各工程の結果が次工程の原因となり、これが繰り返されて最終の亜鉛缶の微細構造が形成される。しかし、成缶後の微細構造に及ぼす各パラメータの影響の度合いには軽重があり、その最も影響の大きいパラメータは熱間圧延温度と成缶加工温度である。

【0022】なお、製作しようとする亜鉛缶の寸法が決まれば、成缶前のペレットの径と厚みが決まり、ペレットの厚みが決まれば、圧延率もほぼ決まる（連続製造される帯状体の寸法は設備の関係から大きく変更できない）。したがって、成缶後の微細構造を調整しようとするならば、圧延温度と成缶加工温度をコントロールするのが实际的である。

【0023】[発明の目的] この発明は以上の研究成果に基づいてなされたもので、その目的は、鉛を添加した従来品と同等あるいはそれ以上の特性を備えた負極亜鉛缶を、鉛などの有害物質を添加せずに実現することにある。

#### 【0024】

【課題を解決するための手段】 そこでこの発明では、純亜鉛に0.05～0.5重量%のインジウム(In)を添加するとともにアルミニウム(Al)とガリウム(Ga)の一方または両方を合計で0.001～0.05重量%添加し、水銀やカドミウムおよび鉛といった有害物質を添加していない亜鉛基合金を原料とし、これを有底円筒形に成形するとともに、かつその平均結晶粒径が30μm以下になるように調整した。

【0025】また第2の発明では、前記の添加金属のアルミニウムとガリウムをアンチモン(Sb)とテルル(Te)で置換した。

#### 【0026】

【作用】 純亜鉛に0.05～0.5重量%のインジウムを添加した亜鉛基合金を原料とし、前記の製造プロセスでプロセスファクターを適宜に調整して亜鉛缶を作ると、成缶後の結晶粒径を30μm以下に調整することが\*

表1 Inのみ添加

In添加量 (重量%)	平均粒径 (μm)	硬 度 (HV)	腐食減量 (mg/cm <sup>2</sup> )
(0)	50	39	6.24
0.03	35	40	1.02
0.05	26	41	1.00
0.10	25	42	0.95
0.30	24	42	0.92
0.50	23	41	0.85
0.70	23	38	0.82

インジウムを添加することで粒径を大幅に小さくすることが可能となり、添加量を0.05重量%以上にすると30μm以下の粒径の亜鉛缶を実現することができた。また粒径が小さくなるのに伴って、硬度がある程度大きくなり、腐食減量は飛躍的に小さくなった。0.05重量%以上の添加量とすれば、腐食減量については従来品と同等以上の特性が得られる。しかし硬度についてはまだ不十分で、特に、インジウムの添加量が0.50重量%を超えて0.80重量%になると硬度の低下が認められた。このことからインジウムの添加量は0.05～0.5重量%の範囲が適当である。

\*可能となり、耐食性を大幅に改善することができ、また多少の硬度向上効果も得られる。さらにアルミニウムとガリウム（またはアンチモンとテルル）の一方または両方を適量添加することで、亜鉛缶の硬度（機械的強度）の向上効果が得られる。

#### 【0027】

【実施例】 亜鉛純度が99.9986重量%の純亜鉛地金を原料とし（不可避の不純物は考慮しない）、これに以下のように微量金属を添加し、前述した製造プロセスで単一形マンガン電池用の負極亜鉛缶を製作する。その際に成缶後の亜鉛の結晶粒径ができるだけ小さくなるように、前記プロセスファクターを調整する。そして各試作品について、先に詳述した(a), (b), (c)の方法にしたがってビッカース硬度(HV)と腐食減量(mg/cm<sup>2</sup>)と平均結晶粒径(μm)とを測定し、諸特性を評価した。

【0028】[インジウムの添加効果について] 前記の純亜鉛にインジウムのみを添加した試作品について、添加量と諸特性の関係を表1に示している。

#### 【0029】

#### 【表1】

【0030】また、インジウムのみでの添加では十分な硬度が得られなかったが、以下のように副次的に他の金属を添加することで硬度についても従来品と同等以上の特性が得られる。

【0031】[インジウムに加えてアルミニウムを添加した場合の効果について] 純亜鉛に0.3重量%のインジウムを添加するとともにアルミニウムを添加した試作品について、アルミニウムの添加量と諸特性の関係を表2に示している。

#### 【0032】

#### 【表2】

表2 In=0.3重量%とAlを添加

Al添加量 (重量%)	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	硬 度 (HV)	腐食減量 ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )
(0)	24	42	0.92
0.001	23	43	0.81
0.01	22	45	0.78
0.03	23	45	0.77
0.05	22	46	0.78
0.08	23	47	0.83

アルミニウムの添加により硬度が向上する。腐食減量はそれほど変わらないが、添加量が多すぎると悪化する。アルミニウムの添加量が0.001~0.05重量%の範囲の場合に望ましい効果が得られる。

【0033】 [インジウムに加えてガリウムを添加した場合の効果について] 純亜鉛に0.3重量%のインジウム\*

\*ムを添加するとともにガリウムを添加した試作品について、ガリウムの添加量と諸特性の関係を表3に示している。

【0034】

【表3】

表3 In=0.3重量%とGaを添加

Ga添加量 (重量%)	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	硬 度 (HV)	腐食減量 ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )
(0)	24	42	0.92
0.001	23	45	0.80
0.01	22	45	0.77
0.03	22	46	0.76
0.05	23	46	0.77
0.08	23	46	0.82

ガリウムの添加により硬度が向上する。腐食減量はそれほど変わらないが、添加量が多すぎると悪化する。ガリウムの添加量が0.001~0.05重量%の範囲の場合に望ましい効果が得られる。

【0035】 [インジウムに加えてアルミニウムとガリウムを添加した場合の効果について] 純亜鉛に0.3重※

※量%のインジウムを添加するとともにアルミニウムとガリウムを1対1の割合で添加した試作品について、アルミニウムとガリウムの合計添加量と諸特性の関係を表4に示している。

【0036】

【表4】

表4 In=0.3重量%とAl及びGaを添加

Al+Ga添加量 (重量%)	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	硬 度 (HV)	腐食減量 ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )
0.001	24	44	0.80
0.01	24	45	0.77
0.03	23	45	0.76
0.05	23	46	0.77
0.08	24	47	0.82

アルミニウムとガリウムの両方を添加した場合もいずれか一方の場合と同じような効果が得られる。アルミニウムとガリウムの合計添加量は0.001~0.05重量%の範囲が望ましい。

【0037】 [アルミニウムとガリウムをそれぞれアンチモンとテルルで置換した場合] 純亜鉛に0.3重量%のインジウムを添加するとともに、アンチモンとテルル

の一方および両方を添加した試作品について、これら副次金属の添加量と諸特性の関係を表5、表6、表7に示している。なお、アンチモンとテルルの両方を添加する場合にあっては、その添加割合は1対1である。

【0038】

【表5】

表5 In=0.3重量%とSbを添加

Sb添加量 (重量%)	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	硬 度 (HV)	腐食減量 ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )
(0)	24	42	0.92
0.001	23	44	0.87
0.01	24	46	0.83
0.03	24	47	0.80
0.05	23	47	0.83
0.08	24	47	0.89

【表6】

表6 In=0.3重量%とTeを添加

Te添加量 (重量%)	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	硬 度 (HV)	腐食減量 ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )
(0)	24	42	0.92
0.001	23	44	0.86
0.01	23	46	0.83
0.03	24	47	0.79
0.05	24	48	0.82
0.08	24	48	0.87

【表7】

表7 In=0.3重量%とSb及びTeを添加

Sb+Te 添加量 (重量%)	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	硬 度 (HV)	腐食減量 ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )
0.001	24	44	0.87
0.01	23	46	0.83
0.03	24	47	0.80
0.05	24	48	0.82
0.08	24	48	0.88

この場合も前記実施例と同等の効果が得られる。アンチモンとテルルの一方および両方の合計添加量は0.001~0.05重量%の範囲が望ましい。

【0039】

【発明の効果】以上詳細に説明したように、この発明に\*

\*よれば、亜鉛に鉛などの有害物質を添加することを廃止し、代わりにインジウム、アルミニウム、ガリウム、アンチモン、テルルといった安全性の高い金属を添加することで、従来の鉛添加の負極亜鉛缶と同等あるいはそれ以上の特性の負極亜鉛缶を実現することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 中川 吉輝

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気  
化学株式会社内